Quantitative Studien
über die
Giftigkeit der Blausäure-Dämpfe.

Inaugural-Dissertation
verfasst und der
hohen medizinischen Fakultät
der
Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Dr. med. Ferdinand Wagschal
approb. Arzt
aus
Montabaur, Hessen-Nassau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG
Buchdruckerei F. Staudenraus (vormals Fleischmann)
1903.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät der Universität Würzburg.

Referent:

Herr Prof. Dr. K. B. Lehmann.

Seinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

I. Einleitung.

Während in der jüngsten Zeit sehr viele der in der Fabrikhygiene wichtigen Dämpfe und Gase eine eingehende Untersuchung erfahren haben, welche zur quantitativen Feststellung ihres Giftigkeitsgrades geführt hat, sucht man in der Literatur vergeblich nach quantitativen Angaben über die Wirkung der Blausäure-Dämpfe. Ausser der schon lange Zeit bekannten Tatsache, dass das Riechen an wasserfreier Blausäure mit Lebensgefahr verbunden sei, konnte ich weder in den neuesten Lehrbüchern der Toxikologie (Kunkel, Kobert) noch in der anderen mir zugängigen Literatur trotz eifrigen Suchens irgend eine Angabe finden über die Mengen Blausäuredampf, welche zur Erzeugung einer leichten oder schweren Vergiftung notwendig sind. Da aber Blausäuredämpfe in chemischen Fabriken und Laboratorien nicht selten in ansehnlichen Mengen zur Entwicklung kommen, so ist vom praktischen Standpunkt eine Bearbeitung der Frage von der Giftigkeit der gasförmigen Blausäure sicherlich zu wünschen. Ich folgte deshalb gern dem Vorschlag meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Lehmann, unter seiner Anleitung und Mitwirkung den Versuch zu machen, wenigstens so viele Beobachtungen zu der einschlägigen Frage anzustellen, dass zum mindesten eine Orientierung über die Giftigkeit der Blausäuredämpfe gegeben sei.

II. Methodik der Versuche.

Die Blausäuredämpfe stellten wir in der Weise dar, dass wir, wie dies in früheren Versuchen von Herrn Prof. Dr. Lehmann geschehen war, Luft durch eine Lösung pressten, welche grössere oder kleinere Mengen freier Blausäure enthielt. Die Blausäurelösung erhielten wir leicht durch Destillation einer Mischung von reinstem Cyankalium mit verdünnter Schwefelsäure und Auffangen des Destillats in Wasser.

Längere Zeit beschäftigte uns die Schwierigkeit, kleine Blausäuremengen genau zu titrieren. Von vornherein kamen dafür mehrere Methoden in Frage. Zur Erprobung derselben wendeten wir eine dünne $^1/_{10}$ Normal CNK-Lösung, d. h. 6,5 g CNK in 1 Liter H_2O an.

Zuerst versuchten wir auf jodometrischem Wege den HCN-Gehalt einer CNK-Lösung zu bestimmen. Zu dem Zweck wurde der CNK-Lösung tropfenweise $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zugesetzt, bis eine bleibende, schwache Blaufärbung eines hinzugefügten Tropfens Stärkelösung eintrat. Die Umsetzung geschah nach der Gleichung:

$$CNK + J_2 = CNJ + JK.$$

Sowie das ganze CNK in JCN und in JK umgesetzt ist, tritt die Blaufärbung ein.

Die Methode ergab gute Resultate, wenn ich $^1/_{10}$ CNK mit $^1/_{10}$ Jodlösung und $^1/_{100}$ CNK mit $^1/_{100}$ Jod titrierte. Ich führe einige Beispiele an:

1. 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung = 9,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung.
2. 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung = 9,4 ccm $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung,

3. 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK - Lösung = 9,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung.

D. h. Ich titrierte 5 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung mit $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung und fand, dass ich bis zum Eintritt der Blaufärbung 9,5 resp. 9,4 ccm der $^1/_{10}$ Norm.-Jodlösung nötig hatte.

1 ccm $^1/_{10}$ Norm. Jod = 2,7 mg HCN.

9,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. Jod = 9,5 . 2,7 = 25,65 mg HCN.

In den 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung waren also 25,65 mg HCN enthalten statt der theoretisch zu erwartenden Menge von 27 mg — was sehr wahrscheinlich ist, da absolut reines Cyankalium kaum käuflich zu erhalten ist.

1. 5 ccm $^1/_{100}$ CNK = 9,5 ccm $^1/_{100}$ Jodlösung.
2. „ „ „ = 9,5 „ „ „
3. „ „ „ = 9,5 „ „ „

1 ccm $^1/_{100}$ Norm. Jod. = 0,27 mg HCN.

In den 5 ccm Normal CNK waren also 9,5 . 0,27 = 2.565 mg HCN enthaltend statt 2,7 mg, wieder ein sehr befriedigendes Resultat. Dagegen liess mich die Methode im Stich, wenn ich freie HCN - Lösung mit Jodlösung titrieren wollte.

Die Versuche, die HCN - Lösung vorher zu neutralisiren, misslangen, denn es fehlte an einem Indicator, welcher gestattete, die Sättigung einer so schwachen Säure wie die Blausäure durch Alkali zu erkennen.

Nachdem ich die gleich zu berichtenden guten Resultate bei der Titrierung von CNH-Lösung mit Silberlösung unter Verwendung von Ca CO_3 erhalten hatte, nahm ich auf Rat des Herrn Prof. Dr. Lehmann die Jodtitrierung noch einmal auf, um zu sehen, ob mir nicht auch hier der Zusatz von Ca CO_3 ein exaktes Arbeiten gestatte.

In der Tat hatte ich auch hier mit dem blossen Zusatz von Ca CO_3 den gewünschten Erfolg. Auch hier waren die Endtiter scharf und genau.

Ich führe einige Beispiele an:

Von einer selbst bereiteten HCN-Lösung titrierte ich nach vorheriger Versetzung mit Ca CO_3 und fand:

a. 5 ccm HCN-Lösung = 9,1 $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung
b. 5 „ „ = 9,1 $^1/_{10}$ „ „
c. 5 „ „ = 9,05 $^1/_{10}$ „ „

Die 5 ccm dieser verdünnten Lösung enthalten also 9,1 . 2,7 = 24,57 mg HCN, oder 1 ccm der Lösung enthielt 4,91 mg HCN. Nach der gleich zu besprechenden Silbermethode erhielt ich:

a. 5 ccm einer verdünnt. HCN-Lösung = 4,6 $^1/_{10}$ Ag NO_3
b. 5 „ „ „ „ = 4,6 $^1/_{10}$ „

Die 5 ccm der HCN-Lösung enthielten also 4,6 . 2,7 = 12,42 mg HCN, oder 1 ccm der HCN-Lösung enthält 2,48 mg HCN.

Die zweite Methode der HCN-Bestimmung, die wir dann bei unseren Tierversuchen stets verwendeten, war die Titrierung mit Ag NO_3-Lösung.

Man kann dabei auf zwei Arten verfahren: Setzt man zu einer CNK-Lösung eine zunehmende Menge von Ag NO_3, so tritt in einem bestimmten Moment eine zarte weisse Trübung auf, welche weder beim Umschütteln noch bei weiterem Zusatz von Ag NO_3 verschwindet. Das Auftreten der Trübung bezeichnet den Moment, wo eben eine Spur mehr als die Hälfte des CNK durch Ag NO_3 in Ag CN verwandelt ist und nicht mehr für jedes Molekül CN Ag noch ein Molekül CNK zur Verfügung steht, das ersteres in Lösung hält.

$$2\ CNK + Ag\,NO_3 = Ag\,CN + KCN + KNO_3$$

Mit CNK-Lösung bekam ich nach dieser Methode recht befriedigende Resultate, wie folgende Beispiele beweisen:

1. 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung = 2,4ccm $^1/_{10}$ Norm. Ag NO_3.
2. 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung = 2,4 ccm $^1/_{10}$ Norm. Ag NO_3.

D. h. 5 ccm $^1/_{10}$ Norm. CNK-Lösung brauchten bie zur Trübung 2,4 ccm $^1/_{10}$ Ag NO_3.

1 ccm $^1/_{10}$ Ag NO_3 = 2,7 mg HCN.

5 ccm $^1/_{10}$ CNK enthalten also 2,4 × 2,7 . 2 mg HCN = 12,96 mg HCN oder 1 ccm $^1/_{10}$ KCN enthält 2,59 mg HCN, während der theoretische Gehalt 2,7 mg HCN beträgt.

Als wir die Methode auf freie HCN anwendeten, hatten wir die schon oben erwähnten Schwierigkeiten, eine neutrale Reaktion zu Stande zu bringen. Ein Zusatz von Ca CO_3 (siehe unten) war hier auch nicht möglich, denn in der getrübten Ca CO_3 haltigen Flüssigkeit war das Auftreten der CN Ag-Trübung nicht mehr zu erkennen.

Wir versuchten daher das KCN nach der Mohr'schen Methode mit Silber zu titrieren, indem wir solange Ag NO_3 = Lösung zusetzten, bis die vorher durch einen Tropfen Kalium monochromat gelblich-grün gefärbte Flüssigkeit einen leichten braunroten Stich zeigte. Nach dieser Methode waren CNK-Lösungen sehr gut zu bestimmen. Es wurde, wie nach der Formel zu erwarten war, genau die doppelte Menge gebraucht, als ohne Zusatz des Kalichromatindicators:

1. 5 ccm $^1/_{10}$ CNK = 2,4 ccm $^1/_{10}$ Ag NO_3 bei gelbl. Trübung.
2. „ „ = 2,4 „ „ „ „ „
3. „ „ = 4,8 „ „ „ bei rötl. Färbung.
4. „ „ = 4,8 „ „ „ „ „

1 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$ = 2,7 mg HCN.

5 ccm $^1/_{10}$ CNK enthalten also 4,8 × 2,7 mg HCN = 12,96 mg HCN oder 1 ccm $^1/_{10}$ CNK enthält 2,59 mg HCN statt 2,7 theoretisch.

Als wir nun wieder versuchten, freie Blausäure mit dem Chromat-Indicator durch $AgNO_3$ zu titrieren, trat wieder die Schwierigkeit auf, eine geeignete Reaction für das Titrieren herzustellen. Die Reaktion muss neutral sein. Es darf weder freies Alkali, noch eine stärkere Säure frei anwesend sein.

Nach vielfachen Versuchen führte folgender Vorschlag von Herrn Prof. Lehmann zum Ziel:

Die Flüssigkeit, welche die freie HCN enthielt, wird mit einigen Tropfen NaOH und einer Spur Luteol alkalisch gemacht, hierauf verdünnte H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Luteolreaktion zugesetzt und nun werden 2 Messerspitzen $CaCO_3$ hinzugefügt, welche die freie H_2SO_4 bindet, ohne freies Alkali in die Lösung zu bringen. Bei $CaCO_3$ Zusatz hat das Titrieren nicht die geringste Schwierigkeit. Wir erhielten jetzt absolut scharfe Endtiter, und für 10fache Menge genau die 10 fache Menge Silbernitrat wie für die einfache Menge.

Beispiele.

Von einer durch Destillation von 50 g reinster CNK mit H_2SO_4 erhaltenen HCN Lösung fanden wir durch Titration auf die eben beschriebene Weise:

1. 5 ccm HCN Lösung = 58 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$
2. 5 „ „ „ = 58,5 „ „ „

1 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$ = 2,7 mg HCN.

58 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$ = 156,5 mg HCN.

1 ccm unserer HCN Lösung enthielt also 31,32 mg HCN.

Von dieser HCN-Lösung stellten wir nun eine zehnfache Verdünnung her und titrierten ebenfalls auf die gleiche Weise 5 ccm.

Wir fanden:

1. 5 ccm der $^1/_{10}$ HCN-Lösung = 5,85 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$.
2. „ „ „ „ „ „ = 5,9 „ „ „
3. „ „ „ „ „ „ = 5,85 „ „ „

Die 5 ccm der so verdünnten Lösung enthielten also 5,85. 2,7 = 15,795 mg HCN oder 1 ccm der verdünnten HCN-Lösung = 3,159 mg HCN.

Später liess ich die umständliche Titrierung mit Na OH und Luteol ganz fort und titrierte, nachdem ich nur mit $CaCO_3$ neutralisiert hatte, nach vorheriger Versetzung mit Kaliummonochromatlösung. Die Resultate waren genau und scharf. Ich war so in den Stand gesetzt, kleine HCN-Mengen ganz genau zu bestimmen.

Ich komme nun zur Besprechung der Einrichtung der Tierversuche:

Die Tiere hielten sich in einem stark ventilierten Glaskasten auf. Die Ventilation betrug 1500--2500 Lt. Der durchtretende Luftstrom wurde in abgestuftem Masse dadurch mit HCN versetzt, dass ein Strom Pressluft durch eine mit verdünnter HCN-Lösung gefüllte Flasche gedrückt wurde, Vermehrung der Ventilation, Verminderung der Pressluftmenge, Verminderung der HCN-Konzentration im CNH-Kolben liess den HCN-Gehalt im Kasten abnehmen, durch Verminderung der Ventilation, Vermehrung der Pressluftmenge, Vermehrung der HCN-Concentration konnte der HCN-Gehalt gesteigert werden. Zur Bestimmung der HCN-Concentration lag es nahe so zu verfahren, wie dies in früheren Versuchen von Herrn Prof. Lehmann bei anderen Säuren gemacht werden konnte, nämlich Proben der Kastenluft durch Na OH zu saugen und zu analysieren. Dies ging in unserem Falle nicht gut, weil der HCN-Gehalt der Kastenluft stets so klein war, dass durch einige Liter Luft keine nennenswerte Giftmenge in die

Absorptionsflüssigkeit übergeführt wurde. Ich verfuhr deshalb auf den Rat des Herrn Prof. Dr. Lehmann auf folgende Weise:

Es wurde ein Kolben mit 100 ccm verdünnter HCN-Lösung in die Pressluft eingeschaltet, davon vor Versuchsbeginn zweimal 5 ccm titriert, und am Ende einer Stunde resp. $1^1/_2$ oder 2 Stunden wieder eine doppelte Titration von je 5 ccm ausgeführt. Da die Grösse der Kasten-Ventilation bekannt war, so liess sich aus der in einer Zeiteinheit zugeführten Giftmenge der HCN-Gehalt der Kastenluft bequem berechnen. Folgende Bestimmung habe ich gemacht, um mich zu vergewissern, ob es möglich sei, den HCN-Gehalt der Luft längere Zeit konstant zu erhalten:

In die Pressluft schaltete ich eine Flasche mit 800 ccm HCN-Lösung ein und titrierte davon vor Beginn des Versuchs 20 ccm mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$. Die Titration ergab:

20 ccm HCN-Lösung = 12,75 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Titration nach einer Stunde:

20 ccm HCN-Lösung = 10,9 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Titerabnahme nach einer Stunde = 1,85 $^1/_{10}$ $AgNO_3$; oder: da von 780 ccm HCN-Lösung an die Ventilationsluft von 2000 Liter $1{,}85 \cdot \frac{780}{20} \cdot 2.7$ mg HCN abgegeben wurden, so betrug der HCN-Gehalt in 1 Liter Ventilations- resp. Kastenluft während der ersten Stunde 0,09 mg HCN.

Titration nach der zweiten Stunde:

20 ccm HCN-Lösung = 9,2 $^1/_{10}$ $AgNO_3$

Titerabnahme = 1,7 $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Nach der gleichen Rechnung wie oben betrug während der zweiten Stunde der HCN-Gehalt im Liter Luft 0,08 mg HCN.

Titration nach der dritten Stunde:

20 ccm NCN-Lösung = 7,6 $^1/_{10}$ Ag NO_3.

Titerabnahme = 1,6 $^1/_{10}$ Ag NO_3.

Nach obiger Rechnung betrug also der HCN-Gehalt in der dritten Stunde im Liter Luft 0,07 mg HCN.

Wenn ich also ziemlich grosse Mengen 500—800 ccm vorlegte, war ich sehr wohl imstande, den Gehalt der Kastenluft an HCN konstant zu halten.

Versuchte ich es, kleinere Mengen (100 ccm) vorzulegen, so fand ich, wie zu erwarten, insofern eine ungleiche Abnahme des Giftes, als in der ersten Stunde erheblich mehr wegging als in der zweiten. Ich benutzte deshalb bei meinen Versuchen immer grössere Mengen Blausäurelösuug als Vorlagen, nur bei den nur kurze Zeit dauernden meist tötlichen Versuchen konnte ich mich mit der Vorlage geringerer Mengen begnügen.

Die von mir ausgeführten Tierversuche sind folgende:

Versuch XII. 5. XII. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN:

Während der beiden ersten Stunden 0,03 Vol. $^0/_{00}$, während der vier letzten Stunden 0,027 Uol. $^0/_{00}$.

Versuchsdauer: 6 Stunden.

Katze.

Ein wenig Speichelfluss in der ersten Stunde. Sonst unverändert.

Kaninchen.

Ohne die geringsten Erscheinungen.

Versuch V. 14. XI. 03.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN:

In der ersten Stunde 0,036 Vol. ‰, in den beiden folgenden Stunden 0,032 Vol. ‰, in der letzten Stunde 0,032 Vol. ‰.

Versuchsdauer: 4 Stunden 3 Min.

Nach 10 Minuten beginnt die Katze zu lecken.

Nach 20 Minuten scheint die Respiration etwas vertieft.

Nach 25 Minuten kauert sich das Tier in eine Ecke des Kastens.

Nach 35 Minuten entleert es etwas diarrhoischen Stuhl.

Nach 60 Minuten zeigt es keine weiteren Veränderungen.

Nach 120 Minuten derselbe Zustand.

Nach 4 Stunden derselbe Zustand.

Das Kaninchen zeigte keine Erscheinungen.

Versuch X. 4. XII 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN:

In der ersten Stunde 0,04 Vol. ‰, in der zweiten Stunde: 0,04 Vol. ‰, in den 3 letzten Stunden: 0,03 Vol. ‰.

Versuchsdauer: 5 Stunden.

Katze.

In der ersten Stunde geringe Unruhe, Speichelsekretion, wenig beschleunigte Atmung, in der dritten Stunde diarrhoischen Stuhl, sonst unverändert.

Kaninchen.

Während der ganzen Versuchszeit unverändert.

Versuch I. 11. XI. 1902.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Ventilation: 2000 Liter.

Gehalt der Kastenluft an HCN: 0.052 Vol. ⁰/₀₀

Versuchsdauer: 1 Stunde 30 Min.

Das Kaninchen zeigt während des ganzen Versuchs keine Veränderungen.

Nach etwa 10 Minuten beginnt die Katze zu lecken, Die Respiration wurde vertieft und blieb so während der $1^1/_2$ Stunden. Nach 20 Minuten nach Versuchsbeginn: Erbrechen. Die Augen werden offen gehalten, die Pupillen sind etwas erweitert. Das Tier zeigt Unruhe, keine Symptome von Schmerzen. Herausgenommen zeigen sich die Tiere völlig normal. Die Atmung, die etwas vertieft war, wird wieder normal. Die Katze richtet sich allmählich auf und geht schwerfällig umher. Hin und wieder einzelne krampfhafte Zuckungen. Nach einer Stunde scheint das Tier vollständig wieder hergestellt.

Versuch II. 12. XI. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN: 0.054 Vol. ⁰/₀₀ während des ganzen Versuches.

Versuchsdauer: 2 Stunden 20 Min.

Katze:

Nach 20 Minuten. Diarrhoischer Stuhl. Wenig beschleunigte Atmung.

Nach 40 Minuten: Plötzliches Aufschnellen. Tier verkriecht sich hinter das Kaninchen.

Nach 50 Minuten: Leichte Zuckungen in Beinen und Gesicht. Pupillen etwas erweitert. Maul geöffnet.

Nach 60 Minuten. Zunge hervorgestreckt. Teilnahmloses Daliegen. Keine Reaktion auf Klopfen an die Glasscheibe des Kastens.

Nach 70 Minuten. Respiration scheint etwas tiefer. Pupillen weit, auf Licht reagierend. Starke Speichelsekretion.

Nach 80 Minuten. Augen starr glasig. Atmung angestrengt tief.

Nach 100 Minuten. Cornealepithel etwas abgestossen. Stärkere Speichelsekretion.

Nach 120 Minuten. Immer tiefere langsamere Atmung. Krampf der Extremitäten.

Nach 140 Minuten. Bei jedem Atemzug öffnet das Tier das Maul und zieht den Kopf nach vorn.

Nach 140 Minuten wird der Giftstrom abgestellt und nur Frischluft zugeführt. Das Befinden des Tieres bessert sich nicht wesentlich. Aus dem Kasten herausgebracht stirbt es nach $1^1/_2$ Stunden.

Kaninchen.

Ohne Veränderung während des ganzen Versuchs.

Sektion der Katze $^3/_4$ Stunden nach dem Tode: Keine Starre. Blut flüssig, nicht sehr hellrot. In der linken Lunge einige grössere in der rechten weniger kleinere punktförmige Hämorrhagien. Kehlkopf und Trachea sehr blass. Beide Herzohren pulsieren noch. Linkes Herz gut contrahiert. Rechtes Herz und rechter Vorhof mit Blut gefüllt. Darm blass.

Versuch VIII. 2. XII. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN 0,06 Vol. $^0/_{00}$ während des Versuchs.

Versuchsdauer: 1 Stunde 50 Minuten.

Katze.

Nach 10 Minuten kommt das Tier in den Kasten.

Nach 10 Minuten Lecken, geringe Speichelsekretion.

Nach 20 Minuten. Etwas beschleunigte Respiration.

Nach 23 Minuten. Würgbewegungen.

Nach 30 Minuten. Tier sitzt zusammengekauert in der Ecke.

Nach 60 Minuten derselbe Zustand.

Nach 140 Minuten. Derselbe Zustand. Erbrechen. Convulsionen.

Aus dem Kasten genommen und frischer Luft ausgesetzt, wird die Respiration, die tief geworden war, allmählich wieder normal.

Nach 10 Minuten trat wieder Erbrechen ein. Das Tier versucht sich aufzusetzen, fällt jedoch immer wieder auf die Seite. Nach 40 Minuten schreit es mit leiser Stimme und beginnt im Zimmer umherzukriegen. Nach einer Stunde scheint es wieder ganz gesund.

Kaninchen.

Während des ganzen Versuchs ohne die geringste Veränderung.

Versuch IX. 3. XII. 03.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen, kleines Kätzchen (820 g).

Gehalt der Kastenluft an HCN: 0,06 Vol. ‰ während 5 Stunden.

Versuchsdauer: 5 Stunden.

Nach 10 Minuten kommen die Tiere in den Kasten.

Kleine Katze von 820 g:

Nach 5 Minuten Unruhe, legt sich zu Boden und schreit. Beschleunigte Atmung.

Nach 8 Minuten würgt das Tier und bricht, schwankt durch den Kasten und setzt sich dann in eine Ecke.

Nach 10 Minuten. Thränen der Augen, Atmung mit offenem Maul.

Nach 12 Minuten. Wiederholtes Erbrechen, anhaltende Würgbewegungen, Pupillen erweitert. Dünnflüssiger Stuhl.

Nach 15 Minuten fällt das Tier um. Atmung immer noch beschleunigt. Kopf an den Boden gedrückt.

Nach 18 Minuten. Heftigste Krämpfe der Extremitäten. Convulsionen des ganzen Körpers. Rechte Seitenlage.

Nach 20 Minuten. Atmung wird langsam, tief. Maul geöffnet. Herausgenommen erholt sich das Tierchen nach $^1/_2$ Stunde.

Grosse Katze.

In der ersten Stunde geringe Reizerscheinungen. Etwas Speichelsekretion, geringe Unruhe.

Nach 135 Minuten. Plötzlich starker Speichelfluss

Nach 140 Minuten. Krampfhaft beschleunigte Atmung.

Nach 145 Minuten. Enorm erweiterte Pupillen. Würgbewegungen. Das Tier fällt um. Tonischer Krampf der Extremitäten. Atmung wird langsam tief. Spreizen der Zehen.

Nach 145 Minuten Tod des Tieres.

Kaninchen.

Das Tier zeigte während der ganzen 5 Stunden ausser geringer Unruhe und mässig beschleunigter Respiration keine Veränderungen.

Sektion der Katze eine Stunde nach dem Tode:

Keine Muskelstarre, Blut flüssig, nicht eben hellrot. Leib aufgetrieben. In beiden Lungen kleine Blutungen. Linkes Herz in Kontraktionszustand, rechtes Herz schlaff. Trachea blass, desgleichen der Darm. Niere verfettet.

Versuch XI. 4. XII. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN 0,126 Vol. ‰.

Versuchsdauer: 30 Minuten.

Katze.

Nach 8 Minuten. Schreien, Lecken, ängstliche Unruhe. Atmung mit offenem Maul.

Nach 10 Minuten. Schwindel, Tier fällt um. Atmung beschleunigt. Pupillen weit.

Nach 14 Minuten. Krampf der Extremitäten. Spreizung der Zehen. Atmung langsamer und angestrengter.

Nach 18 Minuten. Konvulsionen, tiefe, langsame Atmung, etwa 14 in 1 Minute. Krampfhaftes Beugen des Kopfes bei jedem Inspirationszug.

Nach 20 Minuten wird das Tier herausgenommen und erholt sich trotz dieser schwersten Vergiftungserscheinungen nach ungefähr 40 Minuten.

Kaninchen.

Unverändert während des ganzen Versuchs.

Versuch III. 13. XI. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft HCN: 0,144 Vol. ‰.

Kaninchen. 30 Minuten.

Das Kaninchen zeigt während der ganzen Zeit keine Veränderungen.

Die Katze kommt erst nach 26 Minuten in den Kasten.

Schon nach $^1/_2$ Minute fängt sie an zu lecken. Die Respiration beginnt sich zu vertiefen.

Nach 2 Minuten. Respiration sehr vertieft und verlangsamt.

Nach $2^1/_2$ Minuten. Heftiges Würgen und beginnende Speichelsekretion.

Nach $2^3/_4$ Minuten fällt das Tier auf die Seite.

Nach 3 Minuten. Erbrechen. Sehr tiefe Respiration. Tonische Contraktion der Vorderbeine. Die Hinterbeine sind ruhig.

Nach $3^3/_4$ Minuten. Abermaliges Erbrechen. Starke Zuckungen des Körpers.

Nach 4 Minuten wird das Tier aus dem Kasten genommen. Die Pupillen sind stark erweitert. Respiration sehr tief 8 in $^1/_2$ Minute. So liegt das Tier einige Minuten. Allmählich erholt es sich und nach 20 Minuten springt es auf, nachdem es etwas Urin gelassen und läuft miauend im Zimmer umher.

Versuch VII. 1. XII. 02.

Versuchstiere: Katze. Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN: In der ersten Stunde 0,144 Vol. $^0/_{00}$, in der zweiten Stunde 0,135 Vol. $^0/_{00}$.

Versuchsdauer: 2 Stundeu 3 Minuten.

Katze.

Nach 28 Minuten wird das Tier in den Kasten gebracht.

Sofort lecken. Das Tier schreit, beginnende Speichelsekretion.

Nach 4 Minuten. Würgbewegungen und Erbrechen.

Nach 6 Minuten. Nochmaliges Erbrechen. Respiration beschleunigt.

Nach 8 Minuten. Fällt das Tier um auf die rechte Seite nach Fluchtversuchen aus dem Kasten.

Nach 10 Minuten. Leichte Krämpfe in den Extremitäten. Spreizen der Zehen mit heftigem Streckkrampf. Pupillen etwas erweitert.

Nach 12 Minuten. Respiration langsamer, tiefer.

Nach 14 Minuten. Mühevolle krampfhafte Atmung mit Vorwärtsbeugen des Kopfes. Maul geöffnet. Pupillen weit.

Nach 18 Minuten. Tod des Tieres.

Kaninchen.

Anfangs etwas Unruhe. Etwas beschleunigte Atmung. Sonst während des ganzen Versuchs unverändert.

Sektion der Katze nach 4 Stunden: Muskelstarre, helles Blut; linkes Herz kontrahiert, rechtes schlaff. Trachea blass Rechte Lunge stark oedematös mit multiplen Haemorrhagien, linke Lunge mit einigen kleinen Blutungen. Niere verfettet.

Versuch VI. 1. XII. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN: 0,189 Vol. ‰ während des ganzen Versuches.

Versuchsdauer: 15 Minuten.

Katze:

Das Tier beginnt sofort zu lecken und zeigt grosse Unruhe.

Nach 3 Minuten. Würgbewegungen. Versuch an den Wänden des Kastens emporzuklettern. Speichelsekretion.

Nach 4 Minuten. Krampf der Extremitäten. Spreizen der Zehen. Zuckungen des Körpers. Beschleunigte Respiration.

Nach 6 Minuten. Die Respiration beginnt langsamer, aber tief und angestrengt zu werden. Rechte Seitenlage. Maul geöffnet. Zunge löffelförmig herausgestreckt. Pupillen sehr weit.

Nach 9 Minuten. Atmung immer langsamer — 12 in einer Minute. Dabei Beugen des Halses nach vorn bei jedem Atemzug.

Nach 10 Minuten. Tod des Tieres.

Kaninchen.

Sogleich lebhafte Unruhe. Aengstliches Umherspringen im Kasten.

Nach 4 Minuten Plötzliches Zusammenstürzen. Hellrotes Blut strömt aus Maul und Nase (Haemoptoë). Aufgetriebener Leib.

Nach 5 Minuten. Enorm tiefe Respiration. Krampf der Extremitäten.

Nach 6 Minuten. Tod des Tieres. Sektion des Kaninchens 1 Stunde nach dem Tode:

Maul und Zunge unverletzt. Maul und Trachea voll blutigen Schleims mit Blutgerinnseln untermischt. Linke Lunge stark oedematös mit zahlreichen miliaren und ausgedehnteren Blutungen durchsetzt. Rechte Lunge dunkelrot, namentlich in ihrem hinteren Abschnitt sehr stark oedematös. Im Oberlappen ausgedehnte Blutungen. Darm auffallend rosa gefärbt. Magen stark aufgetrieben. Linkes Herz gut contrahiert, rechtes mit flüssigem Blut gefüllt.

Sektion der Katze $1^1/_2$ Stunden nach dem Tode:

Keine Muskelstarre. Blut noch flüssig. Leib stark aufgetrieben. Darm blass. Rechte Lunge ordematös

mit vielen Hämorrhagien, links weniger stark. Linkes Herz im Contraktionszustand, rechtes schlaff mit Blut gefüllt. In den Nieren starke Stauung desgleichen in der Leber.

Versuch IV. 13. XI. 02.

Versuchstiere: Katze, Kaninchen.

Gehalt der Kastenluft an HCN: Nach 15 Minuten: 0,18 Vol. $^0/_{00}$; nach $1^1/_4$ Stunden 0,09 Vol. $^0/_{00}$.

Versuchsdauer 1 Stunde 15 Minuten.

Das Kaninchen zeigte während des ganzen Versuchs keine Erscheinungen.

Die Katze wird nach 3 Minuten in den Kasten gebracht, fängt sofort an zu lecken.

Nach 6 Minuten wird sie plötzlich sehr unruhig, hebt den Kopf, streckt die Zunge heraus und beginnt krampfhaft zu atmen.

Nach 8 Minuten tritt ein Krampf der ganzen Körpermuskulatur ein. Die Extremitäten, besonders die Vorderfüsse, werden krampfhaft an den Leib gezogen.

Nach 10 Minuten. Das Tier fällt auf die linke Seite. Reichliche Speichelsekretion. Der Leib ist stark aufgetrieben. Heftiges Erbrechen.

Nach 12 Minuten. Die Respiration ist sehr vertieft, 6 in $^1/_2$ Minute. Die Pupillen sind ad maximum dilatiert.

Nach 15 Minuten. Krampfhafte Inspiration, indem der Kopf stark vorgebeugt wird und Tod des Tieres.

Sektion: 2 Stunden nach dem Tode.

Geringe Muskelstarre. Leib mässig aufgetrieben; Blut flüssig, nicht eben hellrot. In beiden Lungen zahlreiche Hämorrhagien. Das linke Herzohr pulsiert einmal deutlich, beide Herzohren mehrere Male weniger deutlich sichtbar. Linkes Herz kontrahiert. Rechtes

Herz schlaff mit Blut gefüllt, desgleichen der rechte Vorhof. Magen mächtig aufgetrieben, desgleichen der ganze Darm, welcher sehr blass ist. Die Nieren zeigen starke Verfettung der Rindenschicht.

Ich komme nun dazu, aus den Protokollen die Wirkung der gasförmigen Blausäure auf das Allgemeinbefinden und die einzelnen Organe abzuleiten.

Von den Versuchen V, X und XII abgesehen, wobei nur Mengen von 0,027—0,04 Vol. $^0/_{00}$ zur Wirkung kamen und dementsprechend die Katzen nur geringe Unruhe und etwas vertiefte Respiration zeigten, äusserten sich die Symptome derselben bei grösseren Concentrationen von 0,05 ab in lebhaftem Hin- und Herlaufen im Kasten und lautem Schreien. Ja die Katzen versuchten bei stärkeren Dosen an den Wänden des Kastens emporzuklettern und sich durch die Flucht der Einwirkung des Gases zu entziehen, während die Kaninchen sich meist ganz indifferent verhielten. Die am Anfang etwas oberflächliche und beschleunigte Respiration machte nach kürzerer Zeit einer krampfhaft vertieften und verlangsamten Platz. Die Tiere schienen in einen Schwindelzustand zu geraten und fielen bald auf die Seite. Bald stellten sich Convulsionen ein, tonische Krämpfe der Extremitäten. Wurden die Tiere in diesem Zustand aus dem Kasten an die frische Luft gebracht, so erholten sie sich, wie aus Versuch III und XI ersichtlich ist, nach kurzer Zeit, während sie im andern Fall gewöhnlich bald zu Grunde gingen.

Wirkung auf die Speichelsekretion:

Schon bei ganz geringer Concentration begannen die Katzen, fast ohne Ausnahme zu lecken. Speichelsekretion trat jedoch erst bei grösseren Dosen ein, erst dünnflüssig in einzelnen Tropfen, die allmählich zäher

werden und schliesslich in Gestalt zweier dicker Stränge zu jeder Seite des Mundes auf den Boden hängen und so bis zum Tode in langsamen Fluss begriffen sind. Bei den Kaninchen war von dieser Sekretion nichts zu bemerken.

Einwirkung auf die Respirationsorgane:

Nach den Zählungen verschiedener Autoren beträgt die Respirationsfrequenz der Katzen gewöhnlich 25—30 Atemzüge in der Minute. In meinen Versuchen zeigte sich nun schon bei geringen Dosen eine etwas verlangsamte Respiration der Katzen. Bei stärkerer Concentration nahm sie einen krampfhaft vertieften Charakter an und liess bald ein ganz eigentümliches Verhalten erkennen. Das Tier liegt auf der Seite. Die Zahl der Atemzüge beträgt etwa 6 in der halben Minute Bei jedem Atemzug öffnet es das Maul und zieht krampfhaft den Hals nach vorn. Die Sektion der gestorbenen Tiere ergab gewöhnlich eine blasse Trachea, Ecchymosen in beiden Lungen. Im Versuch VI, bei dem ich die stärkste Concentration anwandte, fand sich die rechte Lunge stark oedematös.

Die Kaninchen zeigten bei allen Versuchen, hinsichtlich der Respiration keine Veränderung. Nur ein kleines junges Tierchen (Versuch VI) ging mir unter den Erscheinungen einer schweren Haemoptoë zu Grunde. Bei der Sektion fand ich das Maul und die Trachea voll blutigen Schleims mit Blutgerinnseln untermischt, die linke Lunge stark oedematös mit zahlreichen miliaren Blutungen durchsetzt, die rechte Lunge dunkelrot, gleichfalls stark oedematös

Dieses mit meinen sonstigen Resultaten nicht ganz übereinstimmende Ergebnis konnte ich mir nur durch die Kleinheit und Jugend des Tierchens erklären.

Wirkungen auf Magen und Darmkanal.

Bei meinen sämtlichen Versuchen mit einer Concentration, die für das Tier gefährlich zu werden beginnt, beobachtete ich starke Würgbewegungen, die sich bald zum Erbrechen steigerten. Diarrhöen konnte ich nur in einigen Fällen bemerken. Die Sektion ergab gewöhnlich stark aufgeblähten Magen und Darm mit blassroter Färbung. Eigentliche Ecchymosen konnten nicht gefunden werden.

Zur Erklärung dieser Symptome liegt es nahe, an die Wirkung der Blausäure auf das Blut zu denken. Blausäurehaltiges Blut vermag keinen Sauerstoff abzugeben, — oder vielleicht ebenso richtig — blausäurehaltige Gewebe vermögen den Blutsauerstoff nicht aufzunehmen, weil irgend eine Fermentwirkung im Körper durch Blausäure gehemmt ist. Die Folge sind Erstickungssymptome: Verlangsamte und vertiefte Atmung, Krämpfe, Erbrechen, Pupillenerweiterung.

Dass alle diese Symptome auf Erstickung zu beziehen sind, ist für Blausäure ebenso schwer wie für H_2S und Kohlenoxyd zu entscheiden, die Mitwirkung einer direkten Reizung der nervösen Centralorgane ist mindestens wahrscheinlich.

Uebersichts-Tabelle.

Katzen

Versuchs-Nummer	Gehalt an Vol. ‰	Dauer Std.	Dauer Min.	Symptome während des Versuchs	Schicksal nach dem Versuch
XII.	0,03	6		Normales Verhalten.	Unversehrt.
V.	1. Std. 0,036 2. u. 3. 0,032 4 Std. 0,032	4	03	Geringe Reiz-Symptome. Etwas vertiefte Respiration. Norm. Verhalten.	Unversehrt.
X.	1. Std. 0,04 2. „ 0,04 3., 4. u. 5. 0,03	5		Geringe Reizsymptome. Normales Verhalten.	Unversehrt.
I.	0,052	1		Etwas vertiefte Respiration. Erbrechen. Pupillen etwas erweitert. Krämpfe.	Unversehrt.

Versuchs-Nummer	Gehalt an Vol. $^0/_{00}$	Dauer		Symptome während des Versuchs	Schicksal nach dem Versuch
		Std.	Min.		
II.	0,054	2	20	Vertiefte Respiration. Erweiterte Pupillen. Maul offen. Zunge herausgestreckt, Speichelsekretion. Krampfhafte Inspiration. Augen glasig. Cornealepithel etwas abgestossen.	Tod 1 Std. n. d. Herausnahme (Blut flüssig nicht hellrot), Trachea blass. In d. Lungen punktförm. Hämorrhagien. Pulsieren der Herzohren. L. Herz gut contrahiert, r. Herz schlaff mit Blut gefüllt.
VIII.	0,06	1	50	Nach 10 Minuten kommt das Tier in den Kasten. Geringe Reizerscheinung., Speichelsekretion, etwas beschleun. Atmung. Würgbewegungen. Krämpfe.	Unversehrt.

Versuchs-Nummer	Gehalt an Vol. ‰	Dauer		Symptome während des Versuchs	Schicksal nach dem Versuch
		Std.	Min.		
IX.	0,06	5		Würgbeweg., Erbrechen, beschleunigte Atmung, Pupillen weit, Krampf der Extremitäten. Spreizen d. Zehen. Seitenlage, Maul geöffnet.	Kleine Katze erholt sich nach $1^1/_2$ Std. Grosse Katze Tod nach 2 Std. 35 Minuten. Blut flüssig, Leib aufgetrieben, in beiden Lungen kleine Blutungen. Linkes Herz contrahiert, rechtes schlaff, Trachea blass. Niere verfettet.
XI.	0,126	0	30	Schreien, Unruhe, Atmung mit off. Maul, Schwindel, Hinstürzen. Pupillen weit, Krampf der Extremitäten. Atmung tief, krampfhaft.	In jämmerlichem Zustand herausgenommen, erholt sich nach 40 Minuten.
III.	0,144	0	30	Vertiefte Respiration. Würgbewegung, Speichelsekretion, Erbrechen. Ton. Contraction der Extremitäten. Convulsionen. Erweiterte Pupillen.	Erholt sich nach 20 Minuten.

Versuchs-Nummer	Gehalt an Vol. ‰	Dauer		Symptome während des Versuchs	Schicksal nach dem Versuch
		Std.	Min.		
VII.	1. Std. 0,144 2. „ 0,135	2	03	Tier nach 28 Min. in den Kasten Speichelsekretion, Erbrechen, beschl. Respiration. Hinstürzen, Seitenlage, Krämpfe d Extremitäten. Pupillen weit, Respirat. tief, Maul geöffn.	Tod nach 18 Min. Muskelstarre, flüss. hellrot. Blut, l. Herz contrahiert, rechtes schlaff, Trachea blass, r. Lunge stark oedematös m. multiplen Blutungen, linke Lunge m. wenig Blutungen. Niere verfettet.
VI.	0,189	0	15	Grosse Unruhe. Würgbewegungen, Speichelsekr., Krampf der Extremitäten. Tiefe Respiration, Seitenlage, Maul geöffnet, Zunge herausgestreckt. Pupillen weit.	Tod nach 10 Min. Keine Starre, Blut flüssig. Darm blass. R. Lunge oedematös mit reichl. Blutungen, l. weniger. L Herz contrahiert, r. schlaff; in Leber und Nieren Stauung.

Versuchs-Nummer	Gehalt an Vol. ‰	Dauer		Symptome während des Versuchs	Schicksal nach dem Versuch
		Std.	Min.		
IV.	Nach 15 Min. 0,18 Nach $1^1/_4$ Std 0,09	1	15	Lecken, Herausstrecken d. Zunge, krampfhafte Atmung, Convulsionen, Ton. Krämpfe d. Extremitäten, Speichelsekretion, aufgetriebener Leib, Erbrechen, weite Pupillen, sehr tiefe Atemzüge.	Tod nach 15 Min., Leib aufgetrieben. Blut flüssig nicht hellrot, in d Lungen Hämorrhagien. L. Herz contrahiert, r. schlaff mit Blut gefüllt. Magen u. Darm aufgetrieben. Nierenrinde verfettet.

Zum Schlusse möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Professor Dr. Lehmann meinen Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung und Anleitung und die freundliche Uebernahme des Referats. Auch Herrn Dr. Lang danke ich sehr für seine Hilfe in der Anordnung und Ausführung der Versuche.

Lebenslauf.

Ich, Ferdinand Wagschal, preussischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 4. August 1879 zu Montabaur in der Provinz Hessen-Nassau als Sohn des Lehrers Heimann Wagschal in Montabaur. Nach Besuch der Volksschule und des Gymnasiums meiner Heimatstadt erwarb ich mir dort zu Ostern 1898 das Reifezeugnis und bezog im Mai 1898 die Universität Breslau, um dort ein Semester Philosophie zu studieren Im Herbst 1898 begann ich in Würzburg das Studium der Medizin, wo ich im Juli 1900 die ärztliche Vorprüfung bestand. Im Wintersemester 1900/01 genügte ich in Würzburg meiner Militärpflicht. Im Sommer 1901 studierte ich in Berlin. Den Rest meiner Studienzeit verbrachte ich in Würzburg. Daselbst unterzog ich mich der ärztlichen Staatsprüfung und wurde am 22. Juni 1903 als Arzt approbiert. Vorstehende Dissertation habe ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. Lehmann verfasst